

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-255602

(43)Date of publication of application : 17.12.1985

(51)Int.Cl.

C01B 13/32  
 B01J 19/00  
 C01F 5/02  
 C01F 7/02  
 C01G 23/047  
 C01G 25/02  
 C01G 49/08

(21)Application number : 59-109108

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 29.05.1984

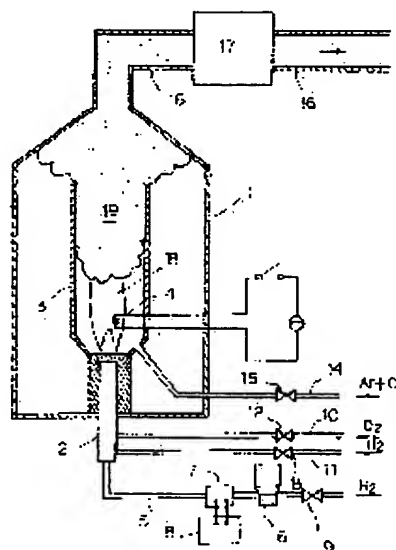
(72)Inventor : OOTA KAZUhide  
 ABE SAN

## (54) PREPARATION OF ULTRAFINE PARTICLE OF OXIDE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** In preparation of ultrafine particles of oxide using dust explosion, to make dust explosion take place stably, and to aim improvement in heat efficiency and mass production, by contriving a heat source.

**CONSTITUTION:** In preparing ultrafine particles of oxide such as ultrafine particles of  $\text{SiO}_2$ , the hopper 6 is equipped with Si powder as a raw material, the valve 15 is opened, a mixed gas of Ar and  $\text{O}_2$  is introduced into the closed container 1, and atmosphere is replaced with the gas. Then, the valves 12 and 13 are opened,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  are fed to the burner 2, it is ignited by the igniter 4, and the chemical flame 18 is formed in an  $\text{O}_2$ -containing atmosphere. Then, the lower part of the hopper 6 is opened, the valve 9 is opened and the Si powder is fed to the burner 2 by  $\text{H}_2$  that is pressurized by gas pressure at about  $1\text{kg}/\text{cm}^2$  while the ball valve 7 is opened and closed at about 0.5sec interval by the control device 8. The Si powder is blown up from the mouth of the burner 2 to form a dust cloud. The cloud is ignited with the flame 18, a large amount of ultrafine particles of  $\text{SiO}_2$  are obtained by deflagration, and the cloud 19 is collected by the electric dust collector 17.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特許公報(B2)

平1-55201

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)11月22日

C 01 B 13/24  
33/16  
C 01 F 5/04  
7/42  
C 01 G 23/07  
25/02  
49/08

6939-4 G  
6570-4 G  
6939-4 G  
6939-4 G  
7202-4 G  
7202-4 G  
Z-7202-4 G

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 酸化物超微粒子の製造方法

⑯ 特 願 昭59-109108

⑰ 公 開 昭60-255602

⑱ 出 願 昭59(1984)5月29日

⑲ 昭60(1985)12月17日

⑳ 発 明 者 太 田 和 秀 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

㉑ 発 明 者 安 部 賛 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

㉒ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

審 査 官 吉 見 京 子

㉓ 参 考 文 献 特公 昭39-10306 (JP, B1) 特公 昭38-7707 (JP, B1)

1

2

## ㉔ 特許請求の範囲

1 酸素を含む雰囲気内においてバーナにより化学炎を形成し、この化学炎中に目的とする酸化物超微粒子の一部を形成する金属粉末を粉塵雲が形成される程度の量投入し、爆燃を起こさせて酸化物超微粒子を合成することを特徴とする酸化物超微粒子の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

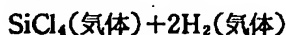
本発明は粉塵爆発を利用した酸化物超微粒子の製造方法に関する。

## 〔従来技術〕

粒径1000Å以下のセラミック超微粒子は、表面エネルギーの寄与が大きく、そのため低温で容易に焼結したり、触媒活性が増大するという利点を有しており、かかるセラミック超微粒子の量産、低コスト化が望まれている。

かかるセラミック超微粒子を気相から製造する方法として、例えば「化学工学」1982年10月刊の525頁～529頁の「微粉体材料の製造と表面改質の技術」に示されている気相化学反応法等が公知である。この気相化学反応法の熱源としてはアーク、プラズマ、化学炎等を用いることができる。この化学炎法には、 $H_2-O_2$ 炎や $C_xH_y-O_2$ 炎による揮発性金属ハロゲン化物からの酸化物超微粒

子の合成例がある。例えば、光ファイバ用母材としての超高純度シリカは次式に示すような反応で合成されている。



上記反応では、四塩化珪素( $SiCl_4$ )と水素( $H_2$ )と酸素( $O_2$ )が反応して、二酸化珪素( $SiO_2$ )の超微粒子と塩化水素( $HCl$ )が生成される。この反応では、四塩化珪素自体が高価なものと四塩化珪素中における珪素の重量比が小さいことにより大量生産に向かず、また塩化水素のような有害な副産物が発生するという問題がある。

そこで、本件出願人は上記問題を解決するため、粉塵爆発を利用してセラミック超微粒子を効率良く低コストで得る製造方法を提案した(願番未着：未公知)。このセラミック超微粒子の製造方法は、目的とするセラミック超微粒子の一部を形成する元素を含んだ反応ガス中で、目的とするセラミック超微粒子の他の一部を形成する金属粉末の粉塵雲を形成し、着火させることにより爆燃を起こさせてセラミック超微粒子を合成することを特徴としており、反応ガスとして酸素、塩素、窒素を用いることにより、それぞれ酸化物、塩化物、窒化物を得ることができた。

ところで、上記出願に係るセラミック超微粒子

の製造方法においては、実施例において熱源として火花放電を利用した例を示した。この火花放電を利用する方法は、装置自体は簡単なものになるものの、(a)高温部分が小さな領域であるため、粉塵雲に燃焼が広がらない場合がある、(b)燃焼が瞬間的で、金属粉末の表面酸化のみで終わる場合がある、(c)金属粉末の均一分散が困難である、等の不十分な点があつた。

このため、粉塵爆発を利用する超微粒子の製造方法において、更に望ましい熱源が求められている。

#### 〔発明の目的〕

本発明は上記要望に基づきなされたもので、本発明は、酸化物超微粒子の製造において、熱源を工夫することにより粉塵爆発を安定的に生じさせ、もつて熱効率および量産性の向上を図ることにある。

#### 〔発明の構成〕

かかる目的は、本発明によれば、次の酸化物超微粒子の製造方法によつて達成される。

即ち、本発明の酸化物超微粒子の製造方法は、酸素を含む雰囲気内においてバーナにより化学炎を形成し、この化学炎中に目的とする酸化物超微粒子の一部を形成する金属粉末を粉塵雲が形成される程度の量投入し、爆燃を起こさせて酸化物超微粒子を合成することを特徴としている。

本発明において得られる酸化物超微粒子としては、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ )、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 等がある。

本発明において、酸化物超微粒子の一部を形成する金属としては、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム等を用いることができる。

この反応ガスと反応する金属粉末は、酸化物超微粒子を製造するためには、粒径が  $400\mu\text{m}$  以下であることが望ましく、できるだけ小さい方がより望ましい。また、金属粉末は可能な限り不純物の少ないものが望ましい。

この金属粉末は反応に際しては粉塵雲と称される状態とされる。この粉塵雲は、金属粉末の種類にもよるが少なくとも濃度が  $20\text{g}/\text{ml}$  以上であることが必要であり、通常は  $500\text{g}/\text{ml}$  以上が望ましく、 $1000\text{g}/\text{ml}$  以上とすることがより望ましい。通常は  $500\text{g}/\text{ml}$  以上でないと安定な着火が

得られない。即ち、粉塵雲の濃度は濃い方が望ましい。

着火の熱源としては、抵抗加熱、アーク放電、プラズマフレーム、レーザー、高周波誘導加熱、電子ビーム等が考えられるが、本発明においては化学炎を用いることに特徴がある。化学炎としては、 $\text{H}_2-\text{O}_2$  炎、 $\text{CxYz}-\text{O}_2$  炎等があり、通常バーナを用いて形成する。

化学炎を熱源とした場合、従来技術のところで述べた火花放電の欠点はなく、またプラズマフレームを利用した場合には、次のような欠点があるが、化学炎ではこのような欠点が解消される。

- (a) 設備のためのイニシャルコストが大きい。
  - (b) ガス、電気を大量に消費し、かつ電極も寿命が数百時間と短いためランニングコストが大きい。
  - (c) プラズマの流速が音速を越え非常に速いため金属粉末の投入方法が難しく、一部はじき出されるため未燃焼のものができる。
  - (d) 酸化は発熱反応であり連鎖的に生じるため、本来プラズマのような高温は必要とせず、プラズマの熱量を有効に活用していない。
- 本発明の反応は、大気圧で行うことができる。但し、加圧下、減圧下でも行うことができる。

#### 〔発明の作用〕

本発明においては、まず容器中に反応ガスである酸素を含有するガスを充填させ、この反応ガス中で化学炎を形成する。次いで、この化学炎に金属粉末を投入し高濃度 ( $500\text{g}/\text{ml}$  以上) の粉塵雲を形成する。すると、化学炎により金属粉末表面に熱エネルギーが与えられ、金属粉末の表面温度が上昇し、金属粉末表面から金属の蒸気が周囲に広がる。この金属蒸気が酸素ガスと反応して発火し火炎を生じる。この火炎により生じた熱は、更に金属粉末の気化を促進し、生じた金属蒸気と反応ガスが混合され、連鎖的に発火伝播する。このとき、金属粉末自体も破裂して飛散し、火炎伝播を促す。燃焼後に、生成ガスが自然冷却されることにより、酸化物超微粒子の雲ができる。得られた酸化物超微粒子は、通常電気集塵器等により帯電させて捕集する。

#### 〔発明の効果〕

以上より、本発明によれば、以下の効果を奏する。

- (イ) 原料の金属粉末蒸気と反応ガスの反応の際生じる発熱により、他の金属粉末の気化が促進されるので、外部から与える熱エネルギーは着火を生ぜしめるだけのごく僅かでよく、熱効率(100%以上)が極めてよい。
- (ロ) 粉塵爆発の原理を利用しているため、瞬時に大量の酸化物超微粒子が得られ、量産性が高い。
- (ハ) 熱源として化学炎を用いるため、未燃焼、不完全燃焼が防止され、完全な酸化物超微粒子が得られる。
- (ニ) 化学炎への金属粉末の投入が容易であり、バーナの火口付近は低温であるため、プラズマのように金属粉末が溶けて詰ることがない。
- (ホ) 流速がプラズマより遅いため、化学炎を形成する可燃物質の高温領域で、プラズマより金属粉末が長く留まることができる。
- (ヘ) 製造工程が比較的単純なため自動化が容易である。

#### 〔実施例〕

次に、本発明の実施例を図面を参考にして説明する。

この実施例は酸化物超微粒子として二酸化珪素超微粒子を製造した例を示す。

ここで、第1図は本発明の実施例に使用した酸化物超微粒子製造装置の概要を示す概略構成図である。

図中、1は酸化物超微粒子製造装置の外殻を形成する密閉容器であり、この密閉容器1内の底部にはガスバーナ2が取り付けられている。このガスバーナ2の先端には石英からなる燃焼筒3が装着されており、この燃焼筒3内のガスバーナ2の火口近傍には点火装置4の先端が取り付けられている。

ガスバーナ2の内部は実質的に2重管とされ、内側の空間部は導入管5の一端と接続されている。この導入管5の途中には、金属粉末を供給するホツバ6が設けられ、ホツバ6とガスバーナ2の間の導入管5にはボールバルブ7が設けられている。このボールバルブ7は制御装置8により開閉を制御される。この導入管5の他端は金属粉末のキャリアガスとしての水素供給源と接続されており、バルブ9によりその供給が制御される。

ガスバーナ2の外側の空間部には、第1のガス

管10と第2のガス管11の一端が開口しており、第1のガス管10の他端は酸素供給源と、第2のガス管11の他端は水素供給源と接続され、それぞれバルブ12、13を介してガス量が制御される。

また、第3のガス管14の一端は上記燃焼筒3の内部に開口しており、他端はアルゴンと酸素の供給源と接続され、バルブ15によりガス量が制御される。

燃焼筒3の上方に位置する密閉容器1の上部には、排気管16が取り付けられ、この排気管16の途中には電気集塵器17が取り付けられている。

かかる酸化物超微粒子接続装置を用いて酸化物超微粒子の製造を行った。

まず、ホツバ6に原料となる金属粉末を装填する。次いで、バルブ15を開き、第3のガス管14を介してアルゴンガスと酸素の混合ガスを密閉容器1内へ導入し、大気と置換させる。このとき、アルゴンガスと酸素の体積比は4:1とした。続いて、バルブ12、13を開き、第1のガス管10から酸素を20ℓ/minで、また第2のガス管11から水素を10ℓ/minでガスバーナ2に供給し、点火装置4により着火して酸素水素炎からなる燃焼炎を形成する。次いで、ホツバ6の下部を開き、制御装置8によりボールバルブ7を0.5秒間隔で開閉しつつ、バルブ9を開いて1kg/cm<sup>2</sup>のガス圧をかけた水素で金属粉末をガスバーナ2に供給する。すると、金属粉末はガスバーナ2の火口から舞い上がって粉塵雲を形成する。この粉塵雲は上記燃焼炎18により着火し、爆燃により大量の酸化物超微粒子が得られる。合成により生じた酸化物超微粒子の雲19を電気集塵器17に通すことにより酸化物超微粒子が捕集される。

かかる酸化物超微粒子の製造を、金属粉末の材料を後掲の第1表に示すように、種々変えて行った。この結果得られた酸化物超微粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、粒径、形状、結晶性を調べた。この結果を第1表に併せ示す。

第1表から明らかなように、本実施例によれば、球形または球状多面体をした粒径5~100nmの酸化物超微粒子が得られるのが判る。

また、従来技術のところで述べた放電着火したものに比べ、合成率が30%以上向上した。

以上、本発明の特定の実施例について説明したが、本発明は、この実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の範囲内で種々の実施態様が包含されるものである。

第 1 表

合成 超微 粒子	粒径 (nm)	形状	結晶性	原 料
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10~ 100	球	結 晶	Al 99.9% 200mes h 以下
MgO	10~ 100	↑	↑	Mg 98% 200mes h 以下
$\text{SiO}_2$	8~ 50	↑	アモル フアス	Si 98% 150mes h 以下
$\text{TiO}_2$	10~ 100	↑	結 晶	Ti 99.5% 350mes h 以下
$\text{ZrO}_2$	10~ 100	↑	↑	Zr 98% 350mes h 以下
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5~ 70	球 多面体	↑ ↑	Fe 99.9% 200mes h 以下

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施例に使用した酸化物超微粒子製造装置の概要を示す概略構成図である。

1……密閉容器、2……ガスバーナ、3……燃  
5 焼筒、4……点火装置、5……導入管、6……ホ  
ツバ、7……ボールバルブ、8……制御装置、  
9, 12, 13, 15……バルブ、10……第 1  
のガス管、11……第 2 のガス管、14……第 3  
のガス管、16……排気管、17……電気集塵  
10 器、18……燃焼炎、19……酸化物超微粒子の  
雲。

15

20

第 1 図

